

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 19/00		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/59716 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. November 1999 (25.11.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03287 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Mai 1999 (12.05.99)		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 22 077.4 16. Mai 1998 (16.05.98) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): STU-DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): MAIER, Wilhelm-Friedrich [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr (DE). KLEIN, Jens [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr (DE). LEHMANN, Christian [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr (DE). SCHMIDT, Hans-Werner [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr (DE).			
(74) Anwälte: VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, Bahnhofsvorplatz 1, D-50667 Köln (DE).			
<p>(54) Title: COMBINATIONAL METHOD FOR MICROGRAM-SCALE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CRYSTALLINE AND AMORPHOUS LIBRARIES OF MATERIALS</p> <p>(54) Bezeichnung: KOMBINATORISCHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON KRISTALLINEN UND AMORPHEN MATERIALBIBLIOTHEKEN IM MIKROGRAMM-MASSSTAB</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for wet chemical production of a plurality of libraries of materials consisting of solids, whereby the solids are separated from reaction mixtures in microreaction chambers on a base plate serving at the same time as substrate for the library. Depending on the material chosen for the substrate of the library, solids can be subsequently investigated in a non-destructive manner, e.g. by means of reflecting or penetrating microarea X-ray scattering.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur naßchemischen Herstellung von aus einer Vielzahl von Feststoffen bestehenden Materialbibliotheken, wobei die Feststoffe aus Reaktionsmischungen in Mikroreaktionskammern auf einer Bodenplatte abgeschieden werden, die zugleich als Bibliothekssubstrat dient. Je nach Wahl des Materials für das Bibliothekssubstrat können die Feststoffe anschließend zerstörungsfrei untersucht werden, z.B. durch reflektierende oder durchdringende Mikrobereichsröntgenstreuung.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Kombinatorisches Verfahren zur Herstellung und Charakterisierung
von kristallinen und amorphen Materialbibliotheken im Mikrogramm-
Maßstab**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur naßchemischen Herstellung von aus einer Vielzahl von Feststoffen bestehenden Materialbibliotheken, wobei die Feststoffe aus Reaktionsmischungen in Mikroreaktionskammern auf einer Bodenplatte abgeschieden werden, die zugleich als Bibliothekssubstrat dient.

Der größte Engpaß in der Entwicklung neuer Wirkstoffe, Polymere und Materialien ist die Entdeckung geeigneter neuer Leitstrukturen. In Bereichen der organischen, biochemischen und pharmazeutischen Chemie hat sich die Kombinatorik als ein wichtiges Werkzeug zur Entwicklung neuer Verbindungen innerhalb weniger Jahre etabliert (z.B. Special issue: Combinatorial Chemistry, *Acc. Chem. Res.*, 1996, 29; G. Lowe, *Chemical Society Reviews*, 1995, 24 (5), 309; S. R. Wilson, A. W. Czarnik, *Combinatorial Chemistry - Synthesis and Applikation*, John Wiley & Sons, 1997). Im Gegensatz dazu sind auf dem Gebiet der anorganischen Festkörpersynthese bzw. Materialforschung oder der technischen Katalysatorenentwicklung nur wenige Beispiele bekannt, bei denen die kombinatorische Materialsuche zum Einsatz kommt. Berichtet wurde die Herstellung von Materialbibliotheken durch kombinatorische Synthesen, mit dem Ziel neue supraleitende Materialien (X.-D. Xiang et al., *Science*, 1995, 268, 1738), neue magnetoresistente Materialien (G. Briceno et al., *Science*, 1995, 270, 273) und neue lumineszierende Materialien (E. Danielson et al., *Science*, 1998, 279, 837) zu finden. Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß die Applikation der Substanzen als dünne Filme über Elektronenstrahlverdampfung oder RF-Sputtern unter reduziertem Druck zur Bildung einer Materialbibliothek führt. Formgebend wirkt dabei eine physikalische Maske, was bereits zu Bibliotheken von bis zu 25000 Materialien geführt hat. Die erste kombinatorische Erzeugung einer Materialbibliothek auf naßchemischen Weg durch Einsatz von Ink-Jet-Technologie führte zur Entwicklung lumineszierender Materialien (D. Sun

et al., *Adv. Mater.*, 9, 1046-1049, 1997). Nachteilig ist, daß dieses Verfahren nur bei Normaldruck und niederen Temperaturen eingesetzt werden kann.

Viele der bisher bekannten Materialien, speziell die für die Katalyse wichtigen porösen Stoffe, können ausschließlich naßchemisch, häufig nach dem Hydrothermalverfahren (z.B. M.W. Anderson et al., *Angew. Chem.*, 1995, 107, 1115; D. P. Serrano et al., *Microporous Materials*, 4 (1995), 273) hergestellt werden. Die Verfahren unterscheiden sich dabei lediglich durch die gewählten Temperatur- und Druckbereiche, die Variation der stöchiometrischen Verhältnisse der gewählten Vorstufen sowie in der Wahl der Templatmoleküle (L. D. Rollmann, *Inorganic Compounds with unusual Properties-II*, 1979, 387). Je nach Probenvolumen und Versuchsführung dauert eine Synthese unter hydrothermalen Bedingungen 2 Stunden bis mehrere Wochen. Hinzu kommen Aufarbeitung und Charakterisierung des Produktes. Wichtigste Analysenmethode ist hier die Pulverdiffraktion zur Aufklärung der Phasenstruktur. Von besonderer Bedeutung für die Anwendung solcher Materialien in Gebieten wie der Katalyse oder der Sensorik ist deren Porenarchitektur, die durch Zugabe von Templatmolekülen in der Hydrothermalsynthese steuerbar ist. Der große Zeitaufwand pro Synthese und die Vielfalt möglicher Mischoxide und Templatmoleküle hat bisher hier jede systematische und erschöpfende Untersuchung dieser Materialklassen unmöglich gemacht. Aufgrund der Vielzahl an Möglichkeiten polynärer Mischungen oxydischer Materialien sowie der generell möglichen Templatmoleküle zur Beeinflussung der Porenarchitektur solcher Stoffe ist eine Übertragung der Methoden der kombinatorischen Chemie auf die Hydrothermalsynthese attraktiv.

Über die erstmalige Anwendung kombinatorischer Methoden in der Hydrothermalsynthese berichteten Akporiaye, Karlsson und Wendelbo (D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem.*, 1998, 110, Nr. 5, 629; D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, zum Patent angemeldet, norwegische Antragsnummer 97.0788). Sie entwickelten einen Autoklaven, mit dem gleichzeitig 100 Hydrothermalsynthesen (Reaktionsvolumina von je 500 mL) bei Temperaturen bis zu 200°C durchgeführt werden können. Nachteilig ist,

daß dieses Verfahren keine Materialbibliothek erzeugt, sondern die entstandenen Feststoffe müssen den einzelnen Minireaktoren entnommen und einzeln standardmäßig charakterisiert werden. Diese Handhabung der Proben nach der Synthese erweist sich als sehr umständlich und limitiert entscheidend die Stärke dieses kombinatorischen Ansatzes.

Wir haben nun gefunden, daß sich Materialbibliotheken mit minimalsten Materialmengen (Reaktionsvolumina von 2 µL oder weniger) auf naß-chemischem Wege herstellen lassen. Hierzu werden in Mikroreaktionskammern die z. B. in Form von Bohrungen in eine Platte („Reaktionsplatte“) eingebracht sind, eine Vielzahl von Reaktionsmischungen unterschiedlicher Zusammensetzung gleichzeitig zur Reaktion gebracht, wobei sich die erzeugten Feststoffe auf der darunter befindlichen Reaktorbodenplatte abscheiden. Anschließend werden die Feststoffe von der überstehenden flüssigen Phase befreit, kalziniert und haften dann örtlich separiert auf der Bodenplatte. Durch geeignete Wahl des Materials der Reaktorbodenplatte kann diese gleichzeitig als Bibliothekssubstrat dienen. Alternativ können die Feststoffe, oder jeweils ein Teil davon mittels einer mit einer Klebeschicht versehenen Folie auf diese übertragen werden, so daß eine kopierte Materialbibliothek mit anderem Bibliothekssubstrat entsteht.

Je nach Wahl des Materials der Reaktorbodenplatte bzw. der Folie können unterschiedliche Analysenverfahren zur Charakterisierung der Feststoffe eingesetzt werden, so z. B. die reflektierende Mikrobereichs-Röntgenbeugung, wenn die Bodenplatte aus Röntgenstrahlen elastisch streuendem Material besteht, das wenig Streuuntergrund verursacht. Geeignete Materialien hierfür sind einkristalline Platten, vorzugsweise aus Si, Cu, Quarz, Rutil, Anatas, Zirkondioxid, Ge, Al, Saphir, Fe, Ti, Zr, Co, Ni, oder Sn, besonders bevorzugt eine (711) Si-Einkristallscheibe. Für eine Untersuchung mit durchdringender Mikrobereichs-Röntgenbeugung eignen sich durchstrahlbare Materialien, z. B. Kapton, Kevlar, Teflon, Mylar, PVC, Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Al, Be oder Mg in Schichtdicken < 100 µm, bevorzugt < 10 µm.

Der Reaktor zur Erzeugung der Materialbibliotheken ist schichtweise aufgebaut: Über der Reaktorbodenplatte, die als Bibliothekssubstrat dienen kann, befinden sich mindestens zwei Reaktionsplatten aus inertem Material mit Bohrungen von 0,05 - 20 mm Durchmesser, die als Mikroreaktionskammern dienen. Die oberste Reaktionsplatte besteht aus Hartmaterial, z. B. Stahl. Darüber befindet sich eine Abdichtungsschicht ohne Bohrungen, z. B. aus Teflon, darüber nochmals eine Schicht aus Hartmaterial, mit der über geeignete Vorrichtungen die Reaktorschichten zusammengepreßt und abgedichtet werden. Bei geeigneter Wahl der eingesetzten Materialien sind Reaktionstemperaturen bis ca. 1000 °C möglich; wird Teflon zur Abdichtung verwendet, sind maximal 350 °C möglich.

Der Reaktor kann sehr klein dimensioniert werden mit extrem kleinen Reaktorvolumina und entspricht den höchsten Sicherheitsanforderungen. Die sinnvolle und praktikable Miniaturisierung der Materialbibliothek wird derzeit lediglich zum einen durch die Fokussierbarkeit des Röntgenstrahls bei der Messung der Röntgenbeugung und zum anderen durch die Dimensionierung der Flüssigdosierung limitiert. Während mit einem kleinsten Röntgenstrahl-durchmesser von 50 µm bereits 10 Proben pro mm analysiert werden könnten (= 10.000 Proben / cm²), sind bei einer dosierbaren Probenmenge von 0,5 µL nur 5 Proben pro mm bei einer Mikroreaktorhöhe von 10 mm realisierbar (= 2.500 Proben/cm² = 2.500.000 Proben /dm²).

Durch die Anwendung der kombinatorischen Techniken auf Syntheseoptimierungen, systematische Variationen der Zusammensetzungen und Herstellungsbedingungen lassen sich Feststoffsynthesen schnell optimieren und die Entdeckung neuer Feststoffe drastisch beschleunigen. Damit kann die Materialentwicklung im normalen Labor ohne zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen kostengünstig durchgeführt werden. Der Reaktor läßt sich aufgrund der geringen Dimensionen auch problemlos in Handschuhboxen unter Inertgas handhaben und bei entsprechender Modifizierung mit Reaktivgasen wie Ammoniak, Chlor, Methan, Boran, HCl, Wasserstoff, Sauerstoff oder Fluor beschicken, hermetisch verschließen und so zur Synthese neuer Materialien

einsetzen.

Eine automatisierte Untersuchung aller Feststoffe einer so hergestellten Materialbibliothek ist z. B. durch die Phasenidentifikation der einzelnen Materialien mit Hilfe des kommerziellen GADDS-Mikrodiffraktometers der Fa. Bruker-AXS (M. Schuster, H. Goebel, Appl. Phys. 28 (1995) A270-A275; H. Goebel, PCT Int. Appl. WO 9522758 A1) möglich. Durch dieses Konzept wird die direkte Identifizierung der gebildeten Substanzen ermöglicht. Eine gesonderte Probenpräparation für die Messung entfällt. Neben der Phasenidentifikation durch die zerstörungsfreie Mikrobereichsröntgenbeugung steht die komplette Bibliothek für weitere Untersuchungen wie katalytische Aktivität über Wärmdifferenzbilder (Maier, Holzwarth, DE A19757 754.7 vom 23.12.97), Lumineszenz, Magnetwiderstand und andere Charakterisierungen zur Verfügung.

Das Verfahren bezieht sich im besonderen auf die Darstellung oder Abscheidung von kristallinen und amorphen Feststoffen aus der flüssigen Phase wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen oder Solen. Geeignet sind vor allem die Bereiche der Sol-Gel-Synthese (C.J. Brinker, G.W. Scherrer "Sol-Gel-Science, the Physics and Chemistry of the Sol-Gel-Process", Academic Press, New York 1990), Hydrothermalsynthesen (Kirk-Othmer (3.) 6; 321), Hydrometallurgie, Zersetzung von präkeramischen Stoffen zur Erzeugung von Hartstoffen (D. Segal, Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials, Cambridge University Press, New York 1989) und Polymerisationen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich z. B. zur Entdeckung neuer Materialien auf dem Gebiet der anorganischen Feststoffe, insbesondere auf dem Gebiet der Mischoxide, Mischcarbide, Mischnitride und Mischboride. Diese Stoffe finden Anwendung auf vielen Gebieten des täglichen Lebens und der industriellen Produktion als Leitstrukturen für Katalysatoren, Lichtleiter, Beschichtungen, Halbleiter, Supraleiter, ferromagnetische Stoffe, magnetische Widerstände, optische Materialien, Hartstoffe, lumineszierende und fluoreszierende Materialien, Sensoren, NLO-Materialien, Spezialwerkstoffe und vieles

mehr. Insbesondere ist die Substanzklasse kristalliner, poröser Materialien, wie die der Zeolithe oder der amorphen porösen Mischoxide, Mischcarbide oder Mischnitride, von großem Interesse für die Industrie. Sie werden als Katalysatoren zur Ölraffination in der Petrochemie ebenso wie zu Herstellung von Pharmaka, Fein- und Großchemikalien technisch eingesetzt. Eine breite Vielfalt von Oxidationsreaktionen wird von ihnen katalysiert: aromatische Hydroxylierung, Olefin-Epoxidation, Keton-Ammoximation, Alkoholoxidation und Alkoxyfunktionalisierung, um nur einige Beispiele zu nennen. Ähnlich vielversprechend sind die stabilen amorphen Mischoxide, deren Eigenschaften gleichermaßen bedeutend sind wie die der kristallinen Stoffe, deren Herstellung aber meist einfacher ist als die der kristallinen wohldefinierten Materialien.

Ausführungsbeispiel:

Wir zeigen am Beispiel der kombinatorischen Modifikation einer herkömmlichen, laborüblichen Titansilicalit-Synthese unter hydrothermalen Bedingungen (UK Patent 2071071 B), wie mit minimalem Zeitaufwand eine Materialbibliothek von kristallinen und amorphen Materialien hergestellt und analysiert werden kann.

Der eingesetzte Reaktor:

Figur 1 zeigt die Konstruktionszeichnung des druckdichten Reaktors. In einem zylindrischen Druckbehälter aus Stahl (Gesamtdurchmesser: 40 mm, Innen-durchmesser: 24,5 mm) der Höhe 22,7 mm liegt eine Silicium-Einkristallscheibe von 22 mm Durchmesser. Durch 3 Schrauben wird auf diesen Si-Einkristall-scheibe eine Stahlplatte mit Teflon-Einsatz gepreßt, deren Bohrungen die Reaktionsräume darstellen. Figur 2 zeigt das Raster mit den entsprechenden Abständen. In diese Maske werden die verschiedenen Reaktionslösungen mittels eines Roboters oder von Hand pipettiert (1 bis 2 μ L). Als Abdichtung für die Reaktion folgt nun eine weitere Teflonscheibe, die wiederum mit einer dicken Stahlplatte über 3 Verschraubungen angepreßt wird, so daß die gesamte Anordnung druckdicht abgeschlossen ist.

Experimenteller Ansatz:

In einem typischen Ansatz wird dazu 2,27g (10,9 mmol) Tetraethylorthosilikat (TEOS) in einem 10mL-Gefäß mit 75 mg (0,33 mmol) Tetraethyltitannat gemischt. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 4 g (5 mmol) einer 25 Gew.-%igen Lösung von Tetrapropylammoniumhydroxid zugegeben und 1 h gerührt. Nachdem nach 5-6 h Erhitzen auf 80-90°C der entstehende Alkohol vollständig abgedampft ist, wird die Lösung mit dest. Wasser auf 7,5 ml aufgefüllt und stellt eine typische Reaktionslösung dar.

37 kombinatorische Modifikationen des experimentellen Ansatzes wurde gemäß den Angaben in Tabelle 1 vorbereitet.

Loch	Mischung	Loch	Mischung
A1	Si : Ti : NPr ₂ OH 1 : 0,03 : 0,45	D5	Al : Ti : CTAB 1 : 0,05 : 0,1
A2	Si : Ti : NBu ₂ OH 1 : 0,03 : 0,45	D6	Al : Zr : NBu ₂ OH 1 : 0,2 : 0,4
A3	Si : Ti : NEt ₂ OH 1 : 0,03 : 0,45	D7	Al : Zr : NMe ₂ OH 1 : 0,2 : 0,4
B1	Si : Ti : NMe ₂ OH 1 : 0,03 : 0,45	E1	Al : Zr : NEt ₂ OH 1 : 0,2 : 1
B2	Si : Ti : C ₄ H ₉ N 1 : 0,03 : 0,45	E2	Al : Zr : CTAB 1 : 0,2 : 0,1
B3	Si : Ti : CTAB 1 : 0,03 : 0,045	E3	Ti : Zr : NBu ₂ OH 1 : 1 : 0,4
B4	Si : Ti : Hexadecylamin 1 : 0,03 : 0,045	E4	Ti : Zr : NBu ₂ OH 1 : 1 : 0,4
B5	Si:Ti:Hexadecylamin:NaO H 1 : 0,03 : 0,045 : 0,45	E5	Ti : Zr : NMe ₂ OH 1 : 1 : 0,4
C1	Si : Al : NPr ₂ OH 1 : 0,033 : 0,43	E6	Ti : Zr : NEt ₂ OH 1 : 1 : 1

C2	Si : Al : NPr ₄ OH 1 : 0,066 : 0,43	E7	Ti : Zr : CTAB 1 : 1 : 0,1
C3	Si : Zr : NPr ₄ OH 1 : 0,03 : 0,98	F1	Si : Ti : NPr ₄ OH 1 : 0,03 : 0,45
C4	Si : V : NPr ₄ OH 1 : 0,03 : 0,45	F2	Si : V : NPr ₄ OH 1 : 0,03 : 0,45
C5	Si : Zr : NBu ₄ OH 1 : 0,03 : 0,4	F3	Si : Ti : NEt ₄ OH 1 : 0,03 : 0,45
C6	Si : Zr : NMe ₄ OH 1 : 0,03 : 0,4	F4	Si : Zr : NPr ₄ OH 1 : 0,01 : 0,98
C7	Al : Ti : NBu ₄ OH 1 : 0,05 : 0,4	F5	Si : Al : NPr ₄ OH 1 : 0,1 : 0,43
D1	Al : Ti : NMe ₄ OH 1 : 0,05 : 0,4	G1	Si : Ti : NPr ₄ OH 1 : 0,03 : 0,45
D2	Al : Ti : NEt ₄ OH 1 : 0,05 : 1	G2	Al : Si : NPr ₄ OH 1 : 0,2 : 0,43
D3	Al : Ti : NEt ₄ OH 1 : 0,05 : 1	G3	Al : Si : NPr ₄ OH 1 : 0,1 : 0,43
D4	Al : Ti : CTAB 1 : 0,05 : 0,1		

Tabelle 1: Zusammensetzung der Materialpunkte der Bibliothek in Abb. 2. Die „Mischung“ gibt dabei das molare Verhältnis der eingesetzten Metallalkoxide (und somit der oxidischen Materialien im sich bildenden Produkt) zum eingesetzten Templatmolekül wieder. Als Quellen für SiO₂, TiO₂, ZrO₂ und Al₂O₃ wurden Tetraethoxsilan (Si(OEt)₄, TEOS), Ti(OEt)₄, Ti(O'Pr)₄ oder Ti(O'Pr)₄, Zr(O'Pr)₄ und Al(O^{sec}Bu)₃ verwendet. Da nach Abdampfen der Alkohole die extern dargestellten Proben mit dest. Wasser auf 7,5 mL aufgefüllt wurden, liegt in allen Proben zur Hydrothermalsynthese ein Wasserüberschuß Wasser : Metall = 40 : 1 vor.

A1 und F1 enthalten je den oben beschriebenen Originalansatz. Die Löcher A1-G3 (Abb. 2) werden mit 1 bis 2 µL der Ansätze aus Tabelle 1 gefüllt. Die

„Mischung“ gibt dabei das molare Verhältnis der eingesetzten Metallalkoxide (und somit der oxidischen Materialien im sich bildenden Produkt) zum eingesetzten Templatmolekül wieder. Da nach Abdampfen der Alkohole die extern dargestellten Proben mit dest. Wasser auf 7,5 ml aufgefüllt wurden, liegt in allen Proben zur Hydrothermalsynthese ein Wasserüberschuß Metall : Wasser = 1 : 40 vor.

Die Reaktion erfolgt im geschlossenen Reaktor bei einer Temperatur von 200°C über einen Zeitraum von 36 h.

Nachbehandlung der Materialbibliothek:

Nach der Reaktion erfolgt das Abheben der oberen Stahl- und Teflonplatte, die Produkte in den Mikroreaktionskammern werden von der Mutterlauge durch Entfernen der überstehenden Flüssigkeit mittels herkömmlicher Techniken, wie z.B. poröser Magnesiastäbchen, abgetrennt. Dies erfolgt idealerweise natürlich mittels entsprechender Werkzeuge in einem Arbeitsgang. Im Anschluß daran werden die Substanzen mehrfach mit 2 µL dest. Wasser auf dieselbe Weise gewaschen. Danach kann der offene Reaktor mit den Produkten getrocknet und bei Verwendung von Teflon als Reaktorplatte bis maximal 350 °C kalziniert, vorzugsweise bei 130°C, werden, was zu einer guten Haftung der entstandenen Feststoffe auf dem Reaktorboden führt. Nach Abnahme der beiden Reaktionsplatten aus Stahl und dem Tefloneinsatz kann die so entstandene Materialbibliothek (ursprüngliche Bodenplatte) weiterbehandelt oder untersucht werden. Im Falle der hier angestrebten Zeolithsynthese wurde die Materialbibliothek bei 600°C für 10 h in einem Ofen getempert. Falls die Produkte in vertikaler Anordnung analysiert werden sollen, kann die Haftung der Proben durch Aufsprühen eines geeigneten amorphen Lackes auf der Bibliothek verbessert werden. Dieser läßt sich anschließend bei erhöhten Temperaturen wieder abdampfen bzw. oxidativ entfernen.

Identifizierung der Feststoffe:

Die Identifizierung der Phasen der entstandenen Produkte erfolgte mit einem GADDS-Mikrobereichsröntgendiffraktometer mit Göbelspiegel und einem HI-

STAR-Detektor. Die Si-Platte wurde auf einem xyz-Probentisch befestigt und anschließend, nach Eingabe der Rasterparameter und Speicherung der zu messenden Punkte, vollautomatisch in Reflexion gemessen. Die Pulverdiffraktogramme wurden mit einem 500µm-Kollimator integral über die gesamte „spot“-Fläche aufgenommen, mittels gebogener Göbelspiegel ist eine Fokussierung des Röntgenstrahls bis auf 50µm mit hoher Röntgenintensität möglich. Somit sind einzelne Partikel im Mikrometer-Bereich einer röntgenanalytischen Untersuchung zugänglich. Unter den gewählten Meßbedingungen werden keine Reflexe des Siliziumprobenträgers gefunden. Bei Verwendung einer dünnen Folie als Reaktorboden oder beim Übertragen der Bibliothek auf eine dünne Folie, die mit einer Klebschicht versehen ist, läßt sich das Diffraktogramm auch im Transmissionsmodus aufzeichnen. Die erhaltenen Diffraktogramme werden zweckmäßigerweise zur späteren Auswertung abgespeichert und können von Hand oder vollautomatisch mit Vergleichsbibliotheken identifiziert werden.

Die Auswertung der Diffraktogramme ergab, daß die in Abb.2 grau unterlegten Punkte kristalline Anteile, während alle nicht unterlegten Punkte amorphe Materialien enthalten. Die Struktur der kristallinen Phasen wurde durch Vergleich ihrer Diffraktogramme mit einer Diffraktogrammbibliothek identifiziert. Die Reaktionsmischungen zur Erzeugung der Feststoffe in den Punkten A1 und F1 entsprechen der klassischen Synthese. In Abb. 3 wird die Pulveraufnahme des konventionell erzeugten Zeolithen (oben) mit den Diffraktogrammen der Punkte A1 und F1 verglichen. Die Abbildung belegt, daß mit Mikrogrammmengen der Materialbibliothek das identische Material erzeugt wurde wie in der konventionellen Synthese.

Abbildung 1: Spezielle Ausführung des Reaktors, wie er im Ausführungsbeispiel eingesetzt wurde.

Abbildung 2: Identifikation der Materialbibliothek. Die Zusammensetzung der einzelnen Probenpunkte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Abbildung 3: Diese Abbildung zeigt oben exemplarisch das Röntgenbeugungsdiagramm eines konventionell hergestellten TS-1-Zeolithen und darunter die damit identischen Röntgenstreubilder, wie sie von der Materialbibliothek an den angegebenen Punkten von Gesamtsubstanzmengen im μg -Bereich erhalten wurden und belegt damit, daß kristalline anorganische Materialen wie Zeolithe nach dem angegebenen Verfahren hergestellt und identifiziert werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur naßchemischen Herstellung einer Vielzahl von Feststoffen umfassenden Materialbibliothek aus Reaktionsmischungen unterschiedlicher Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischungen örtlich separiert in Mikroreaktionskammern in entfernbaren Reaktionsplatten in einen Reaktor eingebracht sind und zur Reaktion gebracht werden, wobei sich die bei den Reaktionen erzeugten Feststoffe örtlich separiert auf einer entfernbaren Reaktorbodenplatte abscheiden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktionsmischungen in Form von Lösungen oder Suspensionen in den Mikroreaktionskammern, die in Form isolierter Hohlräume als Bohrungen in die Reaktionsplatten eingebracht sind, bei Temperaturen bis zu 1000 °C und Innendrucken bis zu 1000 bar zur Reaktion gebracht werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei anschließend die auf der Reaktorbodenplatte abgeschiedenen Feststoffe von der überstehenden flüssigen Phase befreit und kalziniert werden.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Reaktorbodenplatte, die aus Röntgenstrahlen elastisch streuendem Material besteht, identisch mit dem Bibliothekssubstrat ist, auf dem die Feststoffe haftend abgeschieden werden, und zusammen mit den abgeschiedenen kalzinierten Feststoffen die Materialbibliothek bildet.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, wobei anschließend von allen abgeschiedenen Feststoffen eine Teilmenge auf eine mit einer Klebstoffbeschichtung versehene Folie abgezogen wird, die aus von Röntgenstrahlen durchstrahlbarem Material besteht und als Bibliothekssubstrat zusammen mit den darauf übertragenen Feststoffen eine Materialbibliothek bildet.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Feststoffe der Materialbibliothek anschließend durch zerstörungsfreie Analysenmethoden charakterisiert werden.
7. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Reaktorbodenplatte aus einer einkristallinen Platte, vorzugsweise aus Si, Cu, Quarz, Rutil, Anatas, Zirkondioxid, Ge, Al, Saphir, Fe, Ti, Zr, Co, Ni, oder Sn besteht.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Reaktorbodenplatte aus einer (711) Si-Einkristallscheibe besteht.
9. Verfahren nach Anspruch 4, wobei als Analysenmethode die reflektierende Mikrobereichsröntgenbeugung eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 5, wobei als Analysenmethode die durchdringende Mikrobereichsröntgenbeugung eingesetzt wird
11. Verfahren nach Anspruch 5, wobei als durchstrahlbares Material Kapton, Kevlar, Teflon, Mylar, PVC, Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Al, Be oder Mg in Schichtdicken < 100 µm eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Schichtdicke unter 10 µm beträgt.
13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Reaktor schichtweise aufgebaut ist, im wesentlichen enthaltend: eine Reaktorbodenplatte, darüber einen unteren Teil der Reaktionsplatte aus inertem Material mit Bohrungen von 0,05 bis 20 mm Durchmesser, darüber einen oberen Teil der Reaktionsplatte aus Hartmaterial mit identischen Bohrungen, darüber eine Abdichtungsschicht, darüber eine Schicht aus Hartmaterial, mit der über geeignete Vorrichtungen die Reaktorschichten zusammengepreßt und abgedichtet werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das inerte Material aus Kapton, Teflon, Graphit, Kevlar, Mylar oder Stahl besteht.

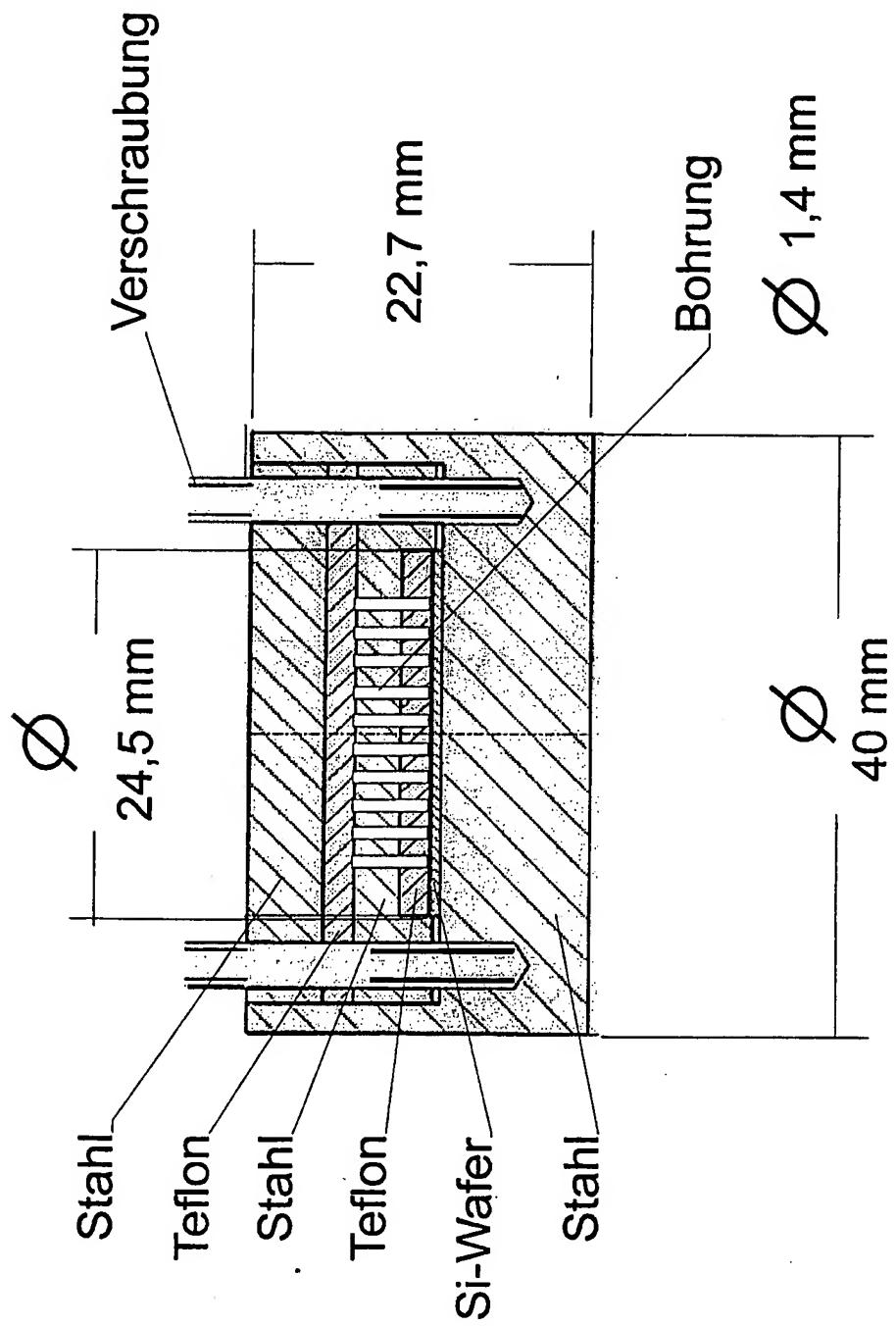


FIG.1

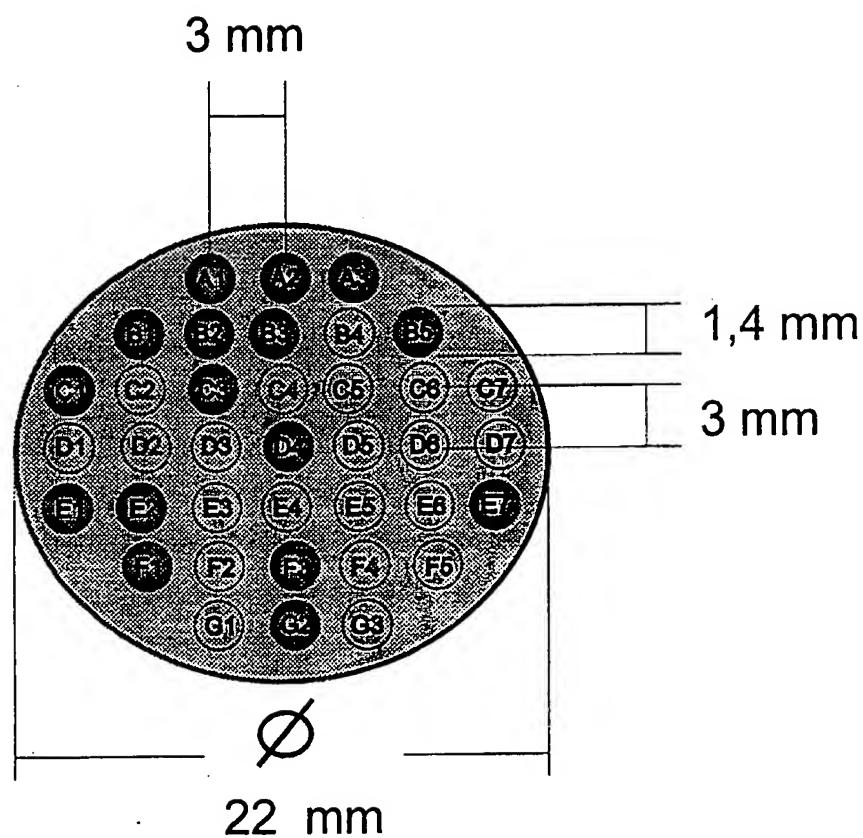


FIG. 2

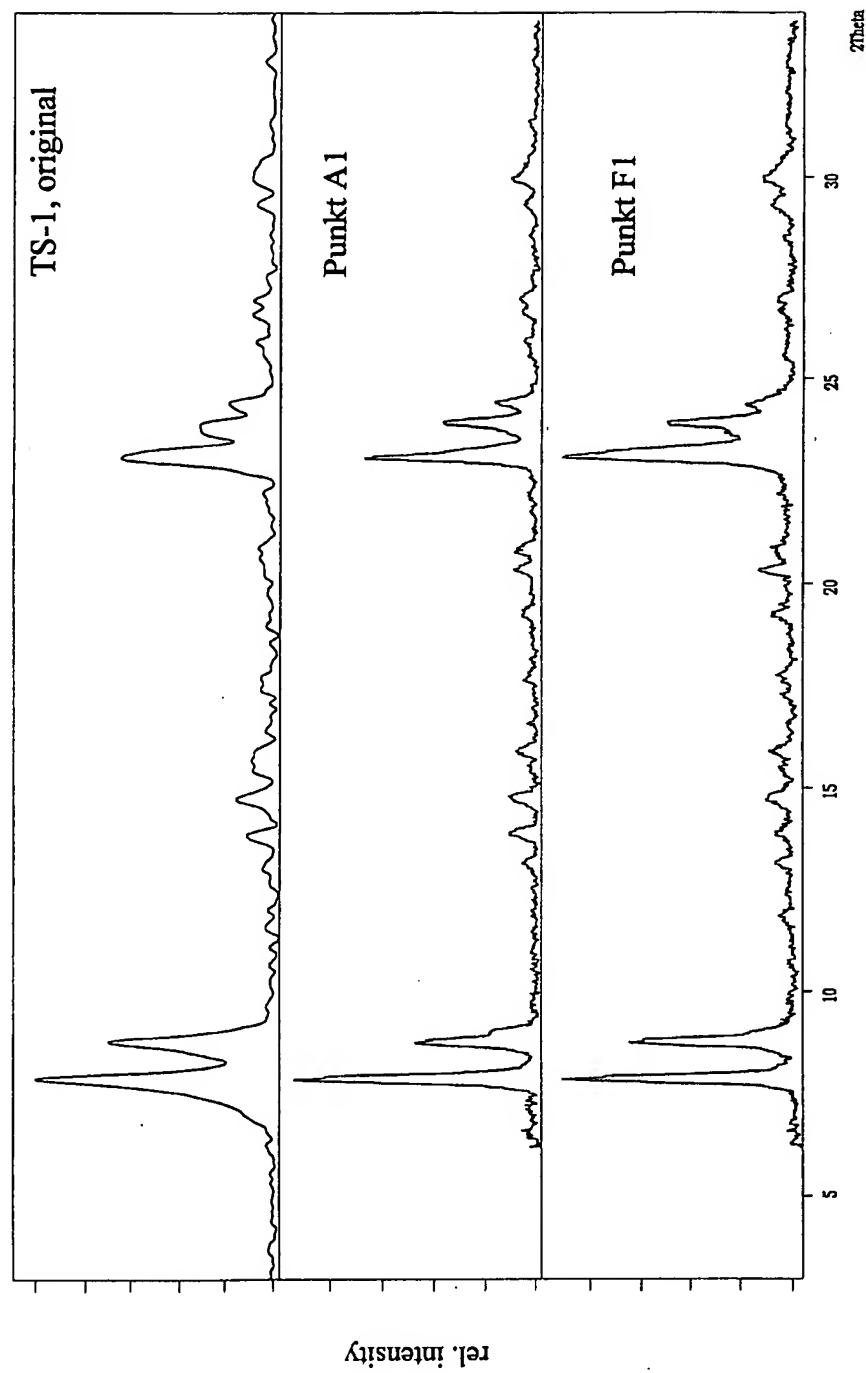


FIG. 3